

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089662

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 83/07  
C08G 77/20  
C08J 5/00  
C08K 5/541

(21)Application number : 11-268023

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1999

(72)Inventor : TSUMURA MANABU  
IWAHARA TAKANAO

(54) CURABLE COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING MOLDING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cured product that has higher mechanical characteristics by subjecting a curable composition to hydrosilylation curing.

SOLUTION: This curable composition comprises a silsesquioxane oligomer obtained by cohydrolysis of vinyltrichlorosilane with a monosubstituted trichlorosilane, a silicon compound having an SiH group and a hydrosilylation catalyst, and a method of producing the curable composition is provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A)  $\text{CH}_2=$  --- the silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trichlorosilanes expressed with  $\text{CHSiCl}_3$  (vinyl trichlorosilane) and  $\text{RSiCl}_3$  (the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20 in which R may have a substituent among a formula.), the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, and the hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

[Claim 2] (A) The vinyl trialkoxysilane expressed with  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and R' is the alkyl group of carbon numbers 1-4.), and  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and R' is the alkyl group of carbon numbers 1-4.) R is the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20 which may have a substituent. The silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trialkoxysilane expressed, the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

[Claim 3] (A)  $\text{CH}_2=$  --- the silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trichlorosilanes expressed with  $\text{CHSiCl}_3$  (vinyl trichlorosilane) and  $\text{RSiCl}_3$  (R is the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20.), the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, and the hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

[Claim 4] (A) The vinyl trialkoxysilane expressed with  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and R' is the alkyl group of carbon numbers 1-4.), and  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and R' is the alkyl group of carbon numbers 1-4.) R is the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20. The silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trialkoxysilane expressed, the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

[Claim 5] (A) The silsesquioxane oligomer obtained by hydrolyzing  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$  (vinyl trichlorosilane), the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, the hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

[Claim 6] (A) The silsesquioxane oligomer obtained by hydrolyzing the vinyl trialkoxysilane silane expressed with  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and R' is the alkyl group of carbon numbers 1-4.), the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, the hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

[Claim 7] (A) Hardenability constituent of claims 1-4 containing (E) silanol condensation catalyst other than - (C) component given in any 1 term.

[Claim 8] (A) Hardenability constituent of claims 1-4 containing the polyfunctional cross linking agent in which (F) silanol condensation other than - (C) component is possible given in any 1

term.

[Claim 9] (A) As opposed to the silsesquioxane oligomer 100 weight section which is a component The hardenability constituent of claim 1-6 which the organic solvent of the 20 - 200 volume section was made to dissolve or distribute to homogeneity given in any 1 term By holding for 8 hours or more and carrying out a temperature up gradually or continuously in 20-400 degrees C after that at temperature lower than the boiling point of the used organic solvent The production approach of the Plastic solid characterized by making hydrolysis and condensation reaction, and hydrosilylation (addition) reaction of a silanol group and/or an alkoxy silyl radical perform in synchronization.

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the production approach of the Plastic solid using the hardenability constituent and it which are hardened by the hydrosilylation reaction of hydrolysis and the condensation reaction of the silsesquioxane oligomer which has a vinyl group in a side chain, and the silicon compound which has a SiH radical in intramolecular. The word of "silsesquioxane" means the siloxane whose ratio of the oxygen atomic number to a silicon atomic number is 1.5 on these specifications.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is indicated by JP,56-151731,A as silsesquioxane oligomer which has a reactant substituent in a side chain. As a reactant substituent, the vinyl group or (meta) the acryloxyalkyl radical is examined, and styrene graft silsesquioxane is compounded by carrying out the anionic polymerization of the styrene. However, about the production approach of a thick Plastic solid with the dynamics property which hardened material production using a hydrosilylation reaction with the compound which has the vinyl group and SiH radical of a silsesquioxane oligomer side chain is not reported at all, and can be applied as a heat-resistant structural material, there was no place taught in any way.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the production approach of the Plastic solid using a new silicon system hardenability constituent and new it applicable as a heat-resistant structural material.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention -- (A)  $\text{CH}_2=$  -- it is related with the silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trichlorosilanes expressed with  $\text{CHSiCl}_3$  (vinyl trichlorosilane) and  $\text{RSiCl}_3$  (the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20 in which R may have a substituent among a formula.), the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, and the hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

[0005] Moreover, this invention is the vinyl trialkoxysilane expressed with (A)  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and R' is the alkyl group of carbon numbers 1-4.), and  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and R' is the alkyl group of carbon numbers 1-4.). R is the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20 which may have a substituent. It is related with the silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trialkoxysilane expressed, the silicon compound which has at least two SiH radicals in the (B) molecule, and the hardenability constituent containing (C) hydrosilylation catalyst.

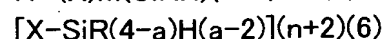
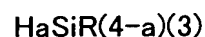
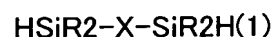
[0006]

[Embodiment of the Invention] The (A) component of this invention made in order to attain the aforementioned purpose  $\text{CH}_2=$  --  $\text{CHSiCl}_3$  (vinyl trichlorosilane) and  $\text{RSiCl}_3$  (the alkyl group of the carbon numbers 1-20 in which R may have a substituent among a formula, or an aryl group --) or it is the silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trichlorosilanes expressed -- or  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula, and  $\text{R}'$  -- the alkyl group of carbon numbers 1-4 --) The vinyl trialkoxysilane expressed and  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  (inside of formula and  $\text{R}'$  is the alkyl group of carbon numbers 1-4.) R is the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-20 which may have a substituent. It is the silsesquioxane oligomer obtained by carrying out the cohydrolysis of one sort or two kinds or more of trialkoxysilane expressed.

[0007] As R in the above-mentioned formula, for example, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, t-butyl, isoamyl, n-octyl, an alkyl group like n-nonyl, phenyl, tolyl, mesityl, an aryl group like naphthyl, etc. can be mentioned, and a methyl group or a phenyl group is desirable. As for a methyl group/phenyl group (mole ratio), five or less are desirable from the point of hardenability and a dynamics property, further three or less are desirable, and 1-2 are the most desirable. silsesquioxane oligomer -- setting -- the amount of vinyl groups of all side chains -- 5-90-mol % -- desirable -- 10-70-mol % -- it is 20-50-mol % still more preferably. Although especially the range of the molecular weight of the obtained silsesquioxane oligomer is not limited, 100,000 or less are desirable from the point of solvent solubility, further 50,000 or less are desirable, and 10,000 or less are the most desirable.

[0008] As a solvent used in the case of a cohydrolysis, a halogen system like alcoholic systems, such as aromatic series systems, such as ketone systems, such as ether systems, such as diethylether, a tetrahydrofuran, and dioxane, a methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, benzene, toluene, and a xylene, a methanol, and ethanol, chloroform, a methylene chloride, and a carbon tetrachloride is suitable. The amount of the solvent used can be chosen from about 0.5 to 20 part by volume, and the large range to silanes 1 part by volume. The water used for a cohydrolysis can be used in 1 - 10 molar quantity and the large range to one mol of silanes. Reaction temperature can be chosen from the range from -78 degrees C to the reflux temperature of a use solvent. When chlorosilanes are used, 10 degrees C or less of reaction temperature are desirable in order to control gelation. As a catalyst at the time of condensation, amines, such as the hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, and cesium hydroxide, triethylamine, diethylenetriamine, n butylamine, p-dimethylamino ethanol, and triethanolamine, and the quarternary ammonium salt like tetramethylammonium hydroxide can be used.

[0009] The compound shown below can be especially used for the silicon compound which has at least two SiH radicals in the molecule which is the (B) component of this invention without a limit.

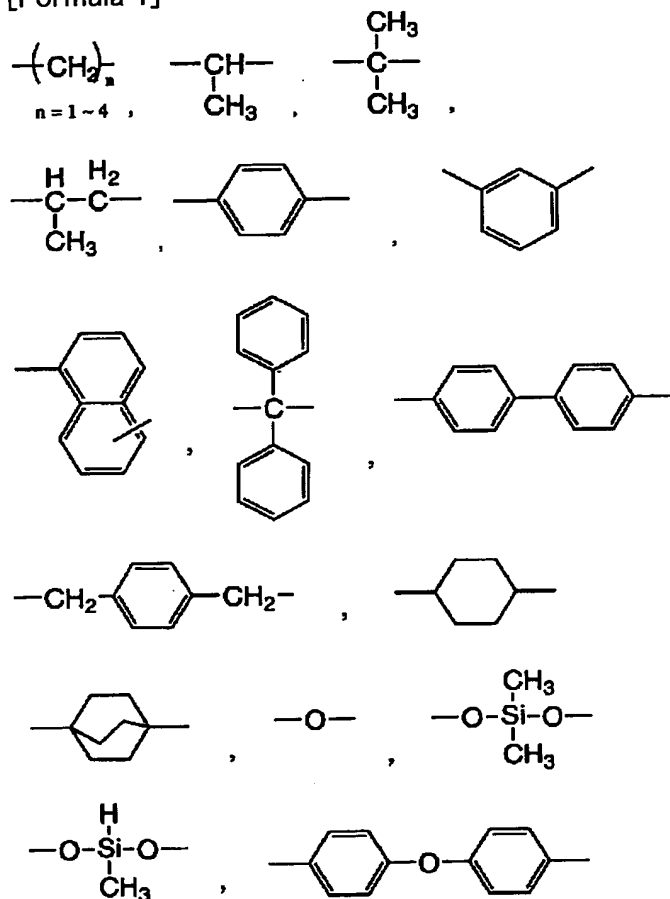


(R expresses the univalent organic radical of carbon numbers 1-20 among a formula, and  $\text{R}'$  expresses hydrogen or a univalent organic radical.) X expresses a divalent radical, in a, the

integer of 3 or 4 and n express the integer of 0-30, and m expresses the integer of 1-31. The hydrosilane expressed or three or more hydrogen on a ring is SiR<sub>2</sub>H, SiRH<sub>2</sub>, and SiH<sub>3</sub> (R expresses the univalent organic radical of carbon numbers 1-20.). The hydrosilane which consists of a permuted ring and this substituent can be used preferably. At least one kind of these compounds may be used two or more kinds. As a univalent organic radical of the carbon numbers 1-20 in formula (1) - (6), methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, t-butyl, isoamyl, n-octyl, n-nonyl, phenyl, a trimethylsiloxy radical, etc. are mentioned, for example, and a methyl group and a phenyl group are desirable. The structure which specifically shows divalent radical:X in a formula (1), (4), (5), and (6) below is mentioned.

[0010]

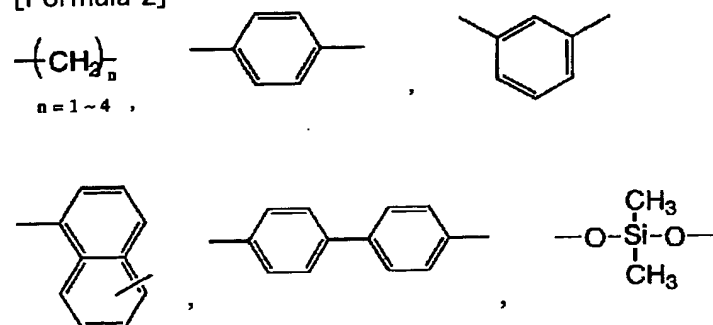
[Formula 1]



(n expresses the integer of 1-4 among a formula.) It is

[0011] among these.

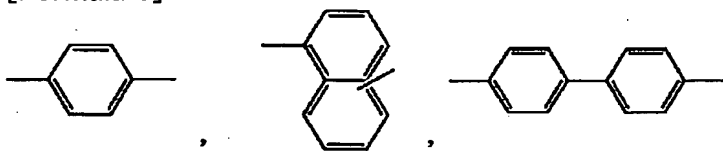
[Formula 2]



(-- Me expresses a methyl group among a formula and n is the same as the above.) it is desirable. Furthermore,

[0012]

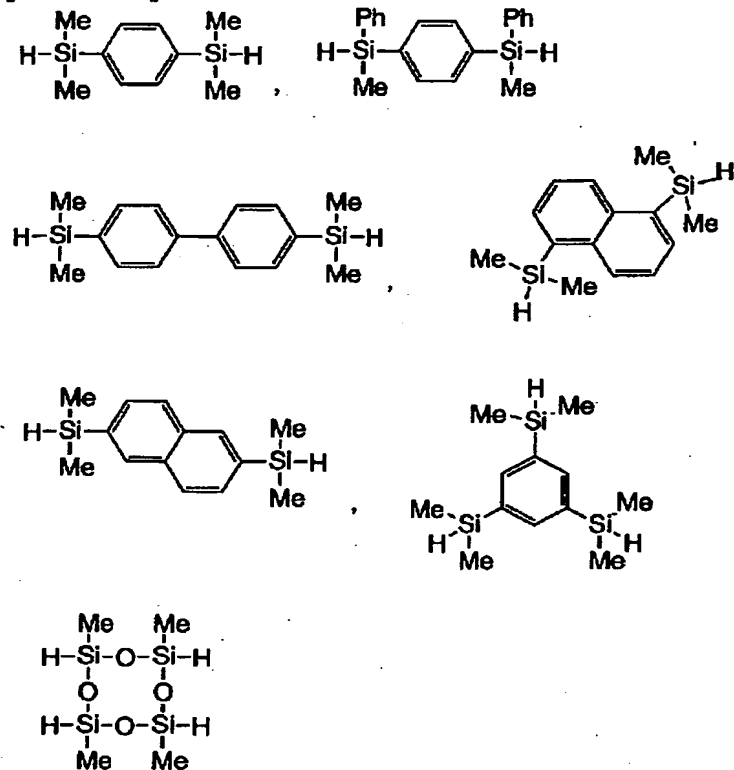
[Formula 3]



(n is the same as the above among a formula.) Especially, it is desirable. Hydrogen or a univalent organic radical in a formula (5): R' is specifically hydrogen, methyl, ethyl, phenyl, a trimethylsiloxy radical, etc., and especially its hydrogen is desirable. (B) As an example in which a component is desirable, it is

[0013].

[Formula 4]



(-- the inside of a formula, and Me -- the above -- the same -- Ph expresses a phenyl group.)  
-- the structure shown can be mentioned.

[0014] Moreover, it can use without a limit especially as a (B) component also about the silicon system macromolecule which has a SiH radical in an end. As for the ratio of all the SiH/Si-vinyl groups that participate in the addition reaction in the hardenability constituent of this invention, 0.5-5 are desirable, 0.6-3 are still more desirable, and 0.8-especially 2 are desirable.

[0015] The hydrosilylation catalyst which is the (C) component of this invention has a desirable neutral platinum catalyst in order to advance a hydrosilylation reaction, and hydrolysis and the condensation reaction of alkoxysilane with sufficient yield by the one pot, without producing the by-product which is not desirable. As a neutral platinum catalyst, a platinum-organic compound

complex, a platinum-organic functionality siloxane complex, a platinum-diolefin compound complex, etc. can be used. A platinum-vinyl siloxane complex, a platinum-acetylacetonato complex, a platinum-deca diene complex, etc. are desirable. Although there is especially no limit as an amount of catalysts, it is good for using in the range of 10<sup>-1</sup> to ten to 8 mol to one mol of SiH radicals to use in the range of 10<sup>-3</sup> to ten to 6 mol at best still more preferably.

[0016] In addition to the neutral platinum catalyst which is the (C) component of this invention, the reaction rate of a hydrosilylation reaction can be controlled by combination with a hardening inhibitor depending on the case, and it becomes possible to advance a hydrosilylation reaction, and hydrolysis and the condensation reaction of alkoxy silane in synchronization. As such a hardening inhibitor, the compound which has an aliphatic series unsaturated bond, an organic phosphorous compound, an organic sulfur compound, a nitrogen content compound, a tin system compound, organic peroxide, etc. can be used. As a compound which has an aliphatic series unsaturated bond, maleates, such as propargyl alcohol, an en-Inn compound, and dimethylmaleate, etc. are mentioned. As an organic phosphorous compound, TriORGANO phosphoretted hydrogen, JIORUGANO phosphoretted hydrogen, ORGANO Foss John, the TriORGANO FOSU fight, etc. are mentioned. As an organic sulfur compound, the ORGANO mercaptan, a JIORUGANO sulfide, a hydrogen sulfide, benzothiazole, a benzothiazole JISARU fight, etc. are mentioned. As a nitrogen content compound, ammonia, the 1-3rd class alkylamine, arylamine, a urea, a hydrazine, etc. are mentioned. As organic peroxide, G t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, perbenzoic-acid t-butyl, etc. are mentioned.

[0017] Next, the (E) component and the (F) component which can be used by this invention are explained. For the silanol condensation catalyst of the (E) component which can be used by this invention Although what has various acid catalysts, a well-known alkali catalyst, or a well-known organometallic compound etc. can be used widely and it is not restricted especially, conventionally as the example A hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, an acetic acid, a phosphoric acid, phosphoric ester, the activated clay, ferric chloride, a boric acid, trifluoroacetic acid, trifluoro methysulfonic acid, para toluenesulfonic acid, etc. are mentioned as an acid catalyst. As an alkali catalyst, the alkoxide of the hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, alkali metal, or alkaline earth metal, tetra-alkylammonium hydroxide, tetraalkylphosphonium hydroxide, an amine compound, etc. are mentioned. As an amine compound, for example A pyridine, picoline, a lutidine, pyrazine, Piperidone, a piperidine, a piperazine, a pyrazole, pyridazine, a pyrimidine, A pyrrolidine, a butylamine, an octyl amine, a lauryl amine, dibutyl amine, Monoethanolamine, triethylenetetramine, an oleyl amine, Cyclohexylamine, benzylamine, diethylamino propylamine, Xylylene diamine, triethylenediamine, guanidine, diphenylguanidine, 2, 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol, a morpholine, N-methyl morpholine, 2-ethyl-4-methylimidazole, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undecene -7 (DBU), Or the low-molecular-weight polyamide resin obtained from a salt, and the superfluous polyamine and the polybasic acid with a carboxylic acid etc. of these amines system compound, The silane coupling agent which has amino groups, such as a resultant of a superfluous polyamine and a superfluous epoxy compound, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, and N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, is mentioned. Moreover, fluorine system compounds, such as tetrabutylammoniumfluoride, a potassium fluoride, and a sodium fluoride, etc. can be used. There are organic-acid salts, such as tin, lead, zinc, iron, cobalt, titanium, aluminum, a zirconium, and boron, an alkoxide, and a chelate in an organometallic compound catalyst. this invention -- using it -- tin -- a system -- a catalyst -- an example -- \*\*\*\*\* -- tin -- (-- II --) -- a methoxide -- tin -- (-- II --) -- ethoxide -- tin -- (-- II --) -- two -- four -- a pentane --



JIONETO -- tin -- (--- II ---) -- octoate -- an acetic acid -- tin -- (--- II ---) -- dibutyl -- tin --  
 - JIRAU -- a rate -- dibutyltin maleate -- dibutyl -- tin -- diacetate -- a naphthenic acid -- tin --  
 -- dibutyl -- tin -- oxide -- phthalic ester -- a reactant -- dibutyl -- tin -- diacetyl --  
 acetate -- etc. -- mentioning -- having . As an example of the zinc system catalyst used by  
 this invention, dimethoxy zinc, diethoxy zinc, zinc methoxy ethoxide, zinc 2, 4-pentane  
 JIONETO, zinc acetate, and zinc 2-ethylhexanoate, formic-acid zinc, methacrylic-acid zinc, and  
 zinc neo decanoate, zinc undecylenate, octylic acid zinc, etc. are mentioned. As an example of  
 the iron system catalyst used by this invention, they are iron (III) benzoylacetate and iron (III).  
 Ethoxide, iron (III) 2, 4-pentane JIONETO, iron (III) trifluoro pentane JIONETO, octylic acid iron,  
 etc. are mentioned. As an example of the cobalt system catalyst used by this invention, cobalt  
 (II) 2, 4-pentane JIONETO, cobalt (III) 2, 4-pentane JIONETO, etc. are mentioned, for example.  
 As an example of the titanium system catalyst used by this invention, diisopropoxybis(ethyl  
 acetoacetate)titanium, diisopropoxybis(methyl acetoacetate)titanium, JIISO propoxy screw  
 (acetylacetone) titanium, dibutoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, etc. are mentioned, for  
 example. As an example of the aluminum alkoxide used as a catalyst in this invention, aluminum  
 TORIISO propoxide, the 2nd butoxide of aluminum NIUMUTORI, the aluminum JIISO propoxy  
 2nd butoxide, aluminium diisopropoxide acetylacetonate, the 2nd butoxide acetylacetonate of  
 aluminum NIUMUJI, aluminium diisopropoxide ethyl acetoacetate, the 2nd butoxide ethyl  
 acetoacetate of aluminum NIUMUJI, etc. are mentioned. As an example of the zirconium system  
 catalyst used as a catalyst in this invention Specifically Zirconium tetra-butoxide, zirconium  
 tetra-isopropoxide, A zirconium tetra-methoxide, zirconium tributoxide monoacetyl acetate,  
 Zirconium bis-butoxide monoacetyl acetate, zirconium monobutoxide tris(acetylacetonate),  
 Zirconium tributoxide monoethyl acetyl acetate, zirconium di-butoxide bis-ethylacetoacetate,  
 Zirconium monobutoxide tris(ethylacetoacetate), zirconium tetra-acetylacetonate, zirconium  
 tetraethyl acetoacetate, etc. are mentioned. As an example of the boron alkoxide catalyst used  
 by this invention, a boron methoxide, boron ethoxide, boron n-butoxide, etc. are mentioned. If  
 these catalysts may use one kind independently and do not interfere, they may use two or more  
 sorts together. It is a neutral organometallic compound, and a desirable catalyst specifically has  
 a titanium system and a desirable aluminum system catalyst, and is more desirable especially.  
 [ of a titanium system catalyst ] If it illustrates concretely,  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_2 2 (\text{acac})$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ ,  
 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ , and  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$  grade can be mentioned. The amount of the catalyst used is 0.01 -  
 20 weight section to the silsesquioxane oligomer 100 weight section, is 0.3-10 preferably, and is  
 0.5 - 6 weight section most preferably.

[0018] The polyfunctional cross linking agent in which silanol condensation of the (F)  
 component in this invention is possible can use the compound shown below.



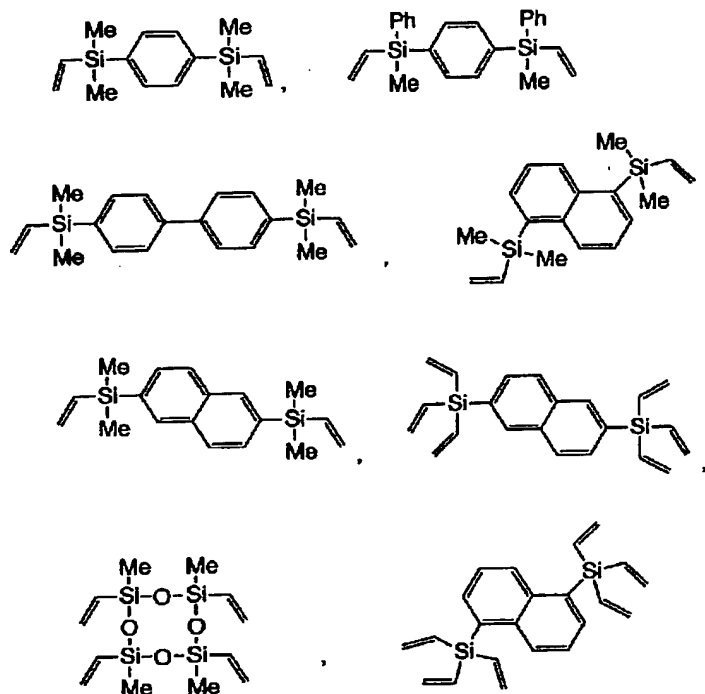
(R is a univalent organic radical among a formula.) n is an integer with which  $1 \leq n \leq 7$  is filled. If  
 it illustrates concretely,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OAc})_4$ ,  $\text{MeO}[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{O}]_n\text{Me}$  (n = an  
 average of 3-6),  $\text{EtO}[\text{Si}(\text{OEt})_2\text{O}]_n\text{Et}$  (n = an average of 3-6), etc. can be mentioned. As a  
 compound expressed except a formula (7), it can reach  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PhMe}_2\text{SiOH}$ ,  $\text{Ph}_2\text{MeSiOH}$ ,  
 and  $\text{PhSi}(\text{OH})_3$ , and the low-molecular-weight oligomer,  $\text{Me}_3\text{SiOH}$ ,  $\text{MeSi}(\text{OH})_3$ , its low-  
 molecular-weight oligomer, etc. can be mentioned. (F) The amount of the component used is 5 -  
 50 weight section to the silsesquioxane oligomer 100 weight section, and is 10 - 50 weight  
 section preferably. Under in 5 weight sections, when this is almost ineffective and 50 weight  
 sections are exceeded, it is because a hardened material becomes brittle.

[0019] Moreover, in this invention, the compound which has vinyl groups various for the purpose

which raises the dynamics property of a hardened material can be used together and used. The compound specifically shown below can be mentioned.

[0020]

[Formula 5]



Moreover, a silica system bulking agent can be used in order to raise a dynamics property. As a silica system bulking agent, the silica powder processed by the water silica of impalpable powder, the anhydrous silica, and various finishing agents is mentioned. The amount of the silica system bulking agent used has desirable 5 – 30 weight section to the silsesquioxane oligomer 100 weight section.

[0021] An organic solvent can be used in order to mix to homogeneity the component which constitutes the constituent in the hardenability constituent of this invention furthermore. It is desirable that this organic solvent fully dissolves silsesquioxane ladder polymer, and water can be dissolved to some extent. As such an organic solvent, halogen system solvents, such as ester solvent, such as ketone solvent, such as ether system solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as benzene and toluene, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, and diethylether, an acetone, and a methyl ethyl ketone, and ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, and 1,2-dichloroethane, can be used suitably. These solvents can also be used as two or more kinds of mixed solvents. As such a solvent, a tetrahydrofuran and chloroform are desirable. The amount of the organic solvent used is 20–200ml to silsesquioxane oligomer 100g, and is 60–120ml preferably. This is because it becomes the dissolution of silsesquioxane oligomer is difficult and difficult in less than 20ml to produce the hardened material which has neither air bubbles nor a crack when it exceeds 200ml.

[0022] Next, the production approach of a Plastic solid is described. In case heat hardening of the hardenability constituent of this invention is carried out, the cure rate by condensation, the volatilization rate of the volatile matter from a system, the diffusion rate of the volatile matter which remains in a system, etc. can be well balanced by controlling a programming rate, and a Plastic solid can be produced, without generating a crack remarkable to the hardened material

formed. The temperature up of this hardenability constituent carries out, and at the temperature of about 20–50 degrees C lower than the boiling point of the used organic solvent, a way holds for 8 hours or more, and carries out a temperature up 20–400 degrees C after that gradually [ it is desirable and ] in 20–250 degrees C, or continuously. A thick Plastic solid is producible by carrying out heat hardening, slushing this hardenability constituent into the mold which stuck the polyimide film with the double-sided tape, for example, covering, putting horizontally in hot air drying equipment, and raising temperature gradually. A polyimide film is stuck for the mold-release characteristic of a hardened material being good, and being in the middle of hardening, separating from a mold easily, even if a hardened material contracts, and being hard to produce a crack. Heat hardening is good to carry out a temperature up gradually or continuously in 20–400 degrees C. Moreover, when carrying out a temperature up continuously, it is desirable to carry out a temperature up gradually at the rate of below 5 degrees C / hr. If desirable gradual temperature up conditions are illustrated, the conditions which carry out heat hardening in the order which says at 100 degrees C for 8 to 24 hours, and it says is 12 – 70 hours at 150 more degrees C will be mentioned at 80 degrees C by 50 degrees C for 8 to 24 hours for 8 to 24 hours. According to a physical-properties improvement or the application purpose, you may heat-treat further after heat hardening. As the condition, it is a 150–450-degree C temperature requirement, and can carry out in inert gas, such as nitrogen and an argon, or under reduced pressure among air.

[0023] The silicon system macromolecule hardened material manufactured by this technique In the electrical and electric equipment and the electronic field, heat-resistant adhesives, the film for liquid crystal, a polarization film, A phase contrast film, a TAC film, the improvement film in an angle of visibility, a color filter, A transparent conductive film, ACF, the liquid crystal orientation film, a plastic film substrate, The spacer for liquid crystal, the photoresist for liquid crystal, a diffusion plate (film), a prism sheet, A reflecting plate, AR film, a pressure-welding connector, a \*\*\*\* connector, the photosensitive layer insulation ingredient for printed circuit boards, A thermosetting layer insulation ingredient, resin attachment copper foil, liquefied solder-resist, and electrodeposition resist, DRF, the film for FPC, the masking tape for PWB, the photoresist for semi-conductors, A layer insulation ingredient, BERIKURU, the passivation film, a back glide tape, A dicing tape, closure goods, a TAB tape, a LOC tape, a camcorder mechanical-component mechanism, A DAT mechanical component, a stereo cassette mechanical component, a CD-LD deck mechanism, a keyboard switch, A printer, tractor components, a copying machine gear, IC card reader, FD shutter, It can use for a washing machine gear, a cleaner gear, kettle pot components, microwave oven components, the mechanism element for atomic energy, the electronic parts for oil fields, an IC socket, a printer bearing, a card holder, the components for information personal digital assistants, the polymer film for magnetic tapes, etc.

[0024] the optical field -- an audio -- it can use as substrate ingredients, such as a plastic optical fiber for a code, copying machine wiring, car-navigation system wiring and medical-application lighting / display, a disk substrate ingredient for CD-LD-DVD-MO, and a solar battery, and a super-thin monitor and a small high performance projector and the display ingredient overly for a large-sized display. Moreover, it can use as a wear-resistant coating agent of various optical materials.

[0025] In the energy related field, it can use as energy related facility ingredients, such as members for fuel cells, such as charges of rechargeable battery material, such as charges of new stationary-energy-storage system material, such as a superconduction storage system,

and a lithium ion battery, a lithium-polymer battery, a nickel hydride battery, an air zinc cell, and a solid oxide type, a melting carbonate mold type, a phosphoric acid mold, an amorphous solar cell, a polycrystal solar battery and the member for single crystal solar batteries, and a cogeneration system, an efficient gas turbine.

[0026] In construction and the engineering-works related field, a particle board, a bone agent, admixture, shuttering and a shuttering sheet material, The coating for traffic signs painted on the road, the coating for concrete protection, a vibration-deadening coating, a special waterproofing coating, A weatherproof coating, a retroreflection coating, the adhesives for a stone, glass, and metals, the charge of a sealing material, A high performance thin fire-proof-protection ingredient, ceramic system nonflammable paper, high fire prevention and fire-resisting material for an asbestos alternative, Foaming heat insulators, such as a waterproofing panel and a charge of gas conditioning building-materials material, and a vinylidene-chloride system, an urethane system, a phenol system, a polypropylene system, a styrene system, a silica system, a compound-die laminating rubber base-isolating device and magnetic rubber -- noise insulation and high-damping materials, such as a compound quake-absorbing plate, super-elasticity polyurethane rubber system vibration, and an impact absorbent, -- It can use as one component of a flat type compound-die wave absorber, electromagnetic-shielding glass, panel material the MAG and the charge for electromagnetic wave shielding, a permeable ceramic style, a wastewater nature roadbed, rolled concrete pavement material, a pons truss, and a soil texture amelioration material and the charge of soil texture stabilizer material. It can use for an aluminum sash stationary plate, toilet peripheral-device components, water meter components, a gas box cock, gas hose joint, blind components, etc.

[0027] In the transportation related field, the engine circumference components an automobile and for aircrafts, a radiator tank, An electric equipment article, lamps, panels, tools, foil, a radiator grill, Exterior parts, a gear, the Rota arm, bearing TENA, a windshield-wiper-motor system gear, An auto antenna system, a door-lock actuator, a remote control door mirror, It can use for clips, a carburetor gasoline float, a regulator handle, an outer door-handle GIASUTORATO washer, jet engine components, a power control clutch, the bearing connector for door hinges, a bracket, etc.

[0028] It can use for a transport-airplane roller, a transport-airplane moderation device, a table top chain, a pneumatics joint, clock components, micro printer components, band-conveyor bearing, hydraulic-pump sealing, the piston ring, vane bearing TENA, the components for semiconductor Rhine manufacture, the electrical part for oil fields, a pump components valve seat, a hydraulic seal back-up ring, etc. in the machine related field.

[0029] In the medical-application related field, it is possible to use as one components, such as a dialyzer, an inhaler, a physic container, the artificial dialysis film, a syringe, the supply for dentistry, a syringe cylinder, a contact lens sterilization container, an artificial joint, an artificial bone, components for remote medical treatment devices, device components for care, photo-curing dental materials, and antibacterial, an anti-mold ingredient. The field of the invention of the Plastic solid of this report and an application are not restricted to the field mentioned above.

[0030] Although an example is given and this invention is explained concretely hereafter, the contents of this invention are not limited to this.

[0031]

[Example] The example 1 of manufacture [(Ph/Me/Vi) permutation silsesquioxane oligomer (1) composition]

Methyl-isobutyl-ketone 500mL and 90.7g of ion exchange water were put into the 1L4-lot flask, and it cooled using the ice bath. There, it was dropped, having covered [ phenyl trichlorosilane 48.7g, methyltrichlorosilane 34.4g, and vinyl-trichlorosilane 37.2g ] it there for 2 hours. Dropping speed was controlled so that the maximum temperature under dropping became 10 degrees C or less. Stirring was continued after dropping termination for bottom 1.5 hours of ice-cooling. Then, triethylamine 36mL was dropped over 30 minutes. The ice bath was removed after that and stirring was continued for 3 hours. Pure water washed and it dried overnight using anhydrous sodium sulfate until the obtained organic layer became neutrality. White solid-state (1)65.3g (SiO criteria yield: 100%) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the methyl isobutyl ketone. (1) obtained became clear [ that it is number-average-molecular-weight  $M_n=1130$  and weight-average-molecular-weight  $M_w=3150$  ] by gel-permeation-chromatography analysis which used polystyrene as the standard substance. Moreover, the amount of vinyl groups became clear [ that they are 3.4 mmol/g ] by the quantum of the vinyl group using dibromoethane as an internal standard.

[0032] - Nuclear-magnetic-resonance spectrum (NMR)  $\delta$ (ppm) 1.61 (bs, 0.3H) 0.19 (bs, 3H), 5.95 (bs, 3H), and 7.25-7.70 (bs, 5H)

The example 2 of manufacture [Vi permutation silsesquioxane oligomer (2) composition] Methyl-isobutyl-ketone 250mL and 48.0g of ion exchange water were put into the 500mL(s) flask of four lots, and it cooled using the ice bath. There, it was dropped, having vinyl-trichlorosilane 60.0 bet it there for 80 minutes. Dropping speed was controlled so that the maximum temperature under dropping became 10 degrees C or less. Stirring was continued after dropping termination for bottom 2 hours of ice-cooling. Then, triethylamine 18mL was dropped over 10 minutes. The ice bath was removed after that and stirring was continued for 3 hours. Pure water washed and it dried overnight using anhydrous sodium sulfate until the obtained organic layer became neutrality. White solid-state (2)28.68g (SiO criteria yield: 98%) was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of the methyl isobutyl ketone. (2) obtained became clear [ that it is number-average-molecular-weight  $M_n=1500$  and weight-average-molecular-weight  $M_w=5120$  ] by gel-permeation-chromatography analysis which used polystyrene as the standard substance. Moreover, the amount of vinyl groups became clear [ that they are 13 mmol/g ] by the quantum of the vinyl group using dibromoethane as an internal standard.

the permutation (Ph/Me/Vi) silsesquioxane oligomer (1) obtained in the example 1 of manufacture by the sample tubing of 130ml of examples -- 23mg of 1wt%THF solutions of the dimethylmalate which is a storage stabilizer in a scale and there aboutg [ 3 ], 1, and 4-screw (dimethylsilyl) benzene 1.58g (8.1mmol) was added, and it shook lightly and mixed (it is 10Eq to a platinum catalyst). Then,  $Ti(O-i-Pr)_2(acac)_2$  290mg and 114mg of water which is a condensation catalyst were added. Finally 11mg ( $1.54 \times 10^{-5}$  mmol/mg) of Pt-vinyl siloxane complexes was added. (it is  $1 \times 10^{-5}$  Eq to a SiH radical) . Beforehand, it is thickness 25. The phi6.7cm ointment can which covered with the polyimide film of mum was prepared. Into this, the solution prepared in the above-mentioned procedure was slushed calmly. After placing this ointment can so that it may become level in an air forced oven, it put by covering. then, 50 degrees C / 16h, 80 degrees C / 8h, and 100degree-C/-- heat hardening was carried out betting 150 degrees C / 24h, and 17h (a) of hardened materials was obtained. Gel molar fraction: 100%. the gel molar fraction was computed by the following formulas (the following -- the same).

[0033] Gel molar fraction (%) = (weight of weight-network after [ whole ] extract) / (weight of weight-network before [ whole ] extract) x 100

Die length of about 40mm and the sample for bending tests of 5mm of \*\*\*\* were started using the diamond cutter from this hardened material. The bending properties of the obtained hardened material were elastic-modulus:1.77GPa, on-the-strength:52.8MPa, and maximum distortion:5.5%.

– Made in [ of a bending test ] approach Shimazu It carried out using the precision universal testing machine. The Measuring condition was performed according to the "bending test approach by the sub-sized specimen" shown in JIS (K7203). (Span: 15mm, indenter:5R, supporting-point:2R, test speed:0.5 mm/min) .

Except [ all ] having set 1 and 4-screw (dimethylsilyl) benzene to 0.99g (5.1mmol) in example 2 example 1, it carried out similarly and the hardened material (b) was obtained. Gel molar fraction: 98%. The bending properties of the obtained hardened material were elastic-modulus:1.66GPa, on-the-strength:51.8MPa, and maximum distortion:4.5%.

Except [ all ] having set 1 and 4-screw (dimethylsilyl) benzene to 0.52g (2.7mmol) in example 3 example 1, it carried out similarly and the hardened material (c) was obtained. Gel molar fraction: 97%. The bending properties of the obtained hardened material were elastic-modulus:1.90GPa, on-the-strength:61.5MPa, and maximum distortion:4.4%.

Except [ all ] having been referred to as 2 and 6-dimethylsilyl naphthalene 1.24g (5.1mmol) instead of 1 and 4-screw (dimethylsilyl) benzene in example 4 example 1, it carried out similarly and the hardened material (d) was obtained. Gel molar fraction: 98%. The bending properties of the obtained hardened material were elastic-modulus:1.92GPa, on-the-strength:57.2MPa, and maximum distortion:3.3%.

Except [ all ] having been referred to as 4 and 4'-screw (dimethylsilyl) biphenyl 1.38g (5.1mmol) instead of 1 and 4-screw (dimethylsilyl) benzene in example 5 example 1, it carried out similarly and the hardened material (e) was obtained. Gel molar fraction: 98%. The bending properties of the obtained hardened material were elastic-modulus:1.68GPa, on-the-strength:46.8MPa, and maximum distortion:3.3%.

Vi permutation silsesquioxane oligomer (2) obtained in the example 2 of manufacture by the sample tubing of 630ml of examples -- 37mg of 1wt%THF solutions of the dimethylmalate which is a storage stabilizer in a scale and there aboutg [ 2 ], 4, and 4'-screw (dimethylsilyl) biphenyl 3.51g (13mmol) was added, and it shook lightly and mixed (it is 10Eq to a platinum catalyst). Then, Ti(O-i-Pr) 2 (acac)260mg and 76mg of water which is a condensation catalyst were added. Finally 17mg ( $1.54 \times 10^{-5}$  mmol/mg) of Pt-vinyl siloxane complexes was added. (it is  $1 \times 10^{-5}$  Eq to a SiH radical) . Beforehand, it is thickness 25. The phi6.7cm ointment can which covered with the polyimide film of mum was prepared. Into this, the solution prepared in the above-mentioned procedure was slushed calmly. After placing this ointment can so that it may become level in an air forced oven, it put by covering. then, 50 degrees C / 16h, 80 degrees C / 9h, and 100degree-C/-- heat hardening was carried out betting 150 degrees C / 24h, and 22h (f) of hardened materials was obtained. Gel molar fraction: 100%. The bending properties of the obtained hardened material were elastic-modulus:2.53GPa, on-the-strength:29.7MPa, and maximum distortion:1.2%.

Permutation (Ph/Me) silsesquioxane oligomer 3g (Ph/Me=1/2) was used for the sample tubing of 130ml of examples of a comparison, and the hardened material was produced on the same conditions as an example 1. The obtained hardened material cannot cut down the weak test piece for bending tests, and its gel molar fraction was also as low as 65%.

[0034]

[Effect of the Invention] The rate of high elasticity and a high intensity silicon system hardened material can be manufactured using the hardened material offered by this invention.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89662

(P2001-89662A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 83/07		C 0 8 L 83/07	4 F 0 7 1
C 0 8 G 77/20		C 0 8 G 77/20	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	CFH	C 0 8 J 5/00	CFH 4 J 0 3 5
C 0 8 K 5/541		C 0 8 K 5/54	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-268023

(22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 津村 学

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17

(72) 発明者 岩原孝尚

兵庫県神戸市西区狩場台3-7-15-206

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及びそれを用いた成形体の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、ヒドロシリル化硬化により高い力学特性を有する硬化物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、ビニルトリクロロシランと一置換トリクロロシランとの共加水分解によって得られるシルセスキオキサンオリゴマー、Si H基を有するケイ素化合物、ヒドロシリル化触媒とからなる硬化性組成物およびその製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、(ビニルトリクロロシラン)と、 $\text{RSiCl}_3$ 、(式中、Rは置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリクロロシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。

【請求項2】(A)  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')$ 、(式中、R'は炭素数1～4のアルキル基。)で表されるビニルトリアルコキシシランと、 $\text{RSi}(\text{OR}')$ 、(式中、R'は炭素数1～4のアルキル基。Rは置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリアルコキシシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。

【請求項3】(A)  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、(ビニルトリクロロシラン)と、 $\text{RSiCl}_3$ 、(Rは炭素数1～20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリクロロシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、

(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。

【請求項4】(A)  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')$ 、(式中、R'は炭素数1～4のアルキル基。)で表されるビニルトリアルコキシシランと、 $\text{RSi}(\text{OR}')$ 、(式中、R'は炭素数1～4のアルキル基。Rは炭素数1～20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリアルコキシシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。

【請求項5】(A)  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、(ビニルトリクロロシラン)を加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。

【請求項6】(A)  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}')$ 、(式中、R'は炭素数1～4のアルキル基。)で表されるビニルトリアルコキシシランを加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。

【請求項7】(A)～(C)成分のほかに、(E)シラ

ノール縮合触媒を含有する請求項1～4のいずれか1項記載の硬化性組成物。

【請求項8】(A)～(C)成分のほかに、(F)シラノール縮合可能な多官能性架橋剤を含有する請求項1～4のいずれか1項記載の硬化性組成物。

【請求項9】(A)成分であるシルセスキオキサンオリゴマー100重量部に対して、20～200体積部の有機溶媒に均一に溶解あるいは分散させた請求項1～6のいずれか1項記載の硬化性組成物を、用いた有機溶媒の沸点より低い温度で8時間以上保持し、その後20～400℃の範囲で段階的あるいは連続的に昇温させることにより、シラノール基及び/又はアルコキシシリル基の加水分解・縮合反応とヒドロシリル化(付加)反応とを同時進行的に行わせることを特徴とする成形体の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はビニル基を側鎖に有するシルセスキオキサンオリゴマーの加水分解・縮合反応と分子内にSiH基を有するケイ素化合物とのヒドロシリル化反応により硬化する硬化性組成物及びそれを用いる成形体の作製方法に関する。本明細書で「シルセスキオキサン」という語は、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比が1.5であるシロキサンを意味する。

【0002】

【従来の技術】反応性の置換基を側鎖に有するシルセスキオキサンオリゴマーとしては特開昭56-151731に開示されている。反応性の置換基としてはビニル基もしくは(メタ)アクリロキシアルキル基が検討されており、スチレンをアニオン重合することによりスチレングラフトシルセスキオキサンを合成している。しかしながら、シルセスキオキサンオリゴマー側鎖のビニル基とSiH基を有する化合物とのヒドロシリル化反応を用いた硬化物作製については全く報告されておらず、また耐熱性構造材料として適用出来る力学特性を持つ肉厚成形体の作製方法については何ら教えるところがなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は耐熱性構造材料として適用可能な新規なケイ素系硬化性組成物及びそれを用いる成形体の作製方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、(ビニルトリクロロシラン)と、 $\text{RSiCl}_3$ 、(式中、Rは置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリクロロシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性

組成物に関する。

【0005】また本発明は、 $(A) CH_2=CHSi(OR')$ 、(式中、 $R'$ は炭素数1~4のアルキル基。)で表されるビニルトリアルコキシシランと、 $RSi(OR')$ 、(式中、 $R'$ は炭素数1~4のアルキル基。 $R$ は置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリアルコキシシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマー、(B)分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物に関する。

【0006】

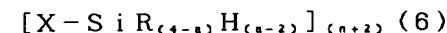
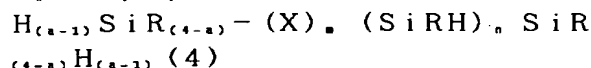
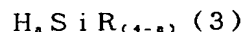
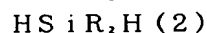
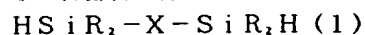
【発明の実施の形態】前記の目的を達成するためなされた本発明の(A)成分は、 $CH_2=CHSiCl_2$ 、(ビニルトリクロロシラン)と、 $RSiCl_2$ 、(式中、 $R$ は置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリクロロシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマーであるか、又は、 $CH_2=CHSi(OR')$ 、(式中、 $R'$ は炭素数1~4のアルキル基。)で表されるビニルトリアルコキシシランと、 $RSi(OR')$ 、(式中、 $R'$ は炭素数1~4のアルキル基。 $R$ は置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基またはアリール基。)で表される1種または2種類以上のトリアルコキシシランを共加水分解することによって得られたシルセスキオキサンオリゴマーである。

【0007】上記の式中の $R$ としては、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、イソアミル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニルの様なアルキル基、フェニル、トリル、メシチル、ナフチルの様なアリール基等を挙げることができ、メチル基もしくはフェニル基が好ましい。メチル基/フェニル基(モル比)は硬化性・力学特性の点から5以下が好ましく、さらに3以下が好ましく、1~2が最も好ましい。シルセスキオキサンオリゴマーにおいて、全側鎖のビニル基量は5~90モル%、好ましくは10~70モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。得られたシルセスキオキサンオリゴマーの分子量の範囲は特に限定されるものではないが、溶媒溶解性の点から10万以下が好ましく、さらに5万以下が好ましく、1万以下が最も好ましい。

【0008】共加水分解の際に使用する溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系、メチルエチルケトン、ジエチルケト

ン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、メタノール、エタノールなどのアルコール系、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素の様なハロゲン系が適当である。溶媒の使用量はシラン類1容量部に対して約0.5~20容量部と広い範囲から選ぶことが出来る。共加水分解に用いる水はシラン類1モルに対して1~10モル量と広い範囲で用いることが出来る。反応温度は、 $-78^{\circ}C$ から使用溶媒の還流温度までの範囲から選ぶことが出来る。クロロシラン類を用いた場合反応温度はゲル化を抑制するため $10^{\circ}C$ 以下が好ましい。縮合時の触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどアルカリ金属の水酸化物、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、 $n$ -ブチルアミン、 $p$ -ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミンなどのアミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロキシドの様な4級アンモニウム塩類を使用することが出来る。

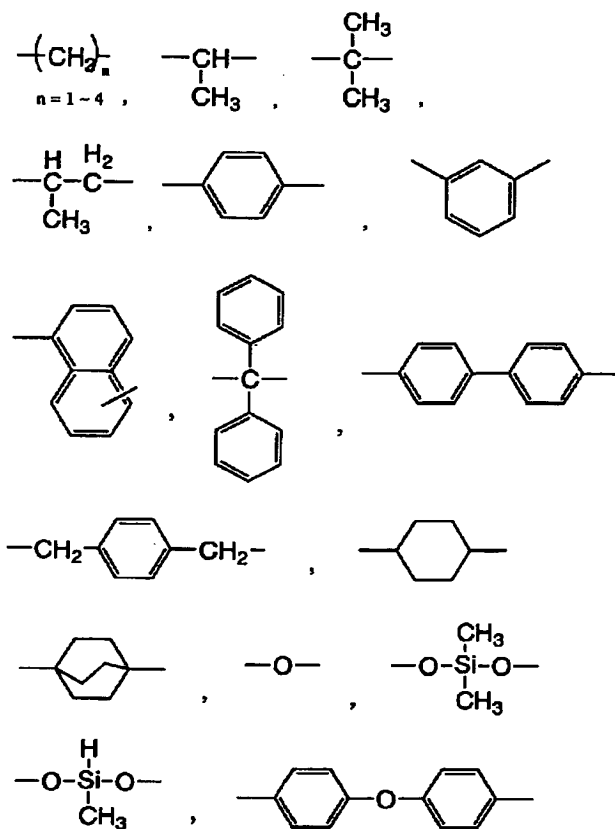
【0009】本発明の(B)成分である分子中に少なくとも2個のSiH基を有するケイ素化合物は、以下に示した化合物を特に制限なく用いることが出来る。



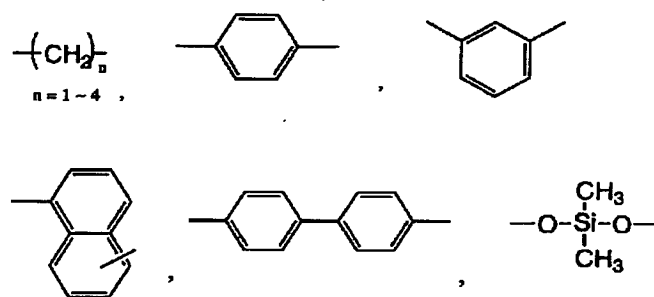
(式中、 $R$ は炭素数1~20の1価の有機基を表し、 $R'$ は水素又は1価の有機基を表し、 $X$ は2価の基を表し、 $a$ は3又は4の整数、 $n$ は0~30の整数、 $m$ は1~31の整数を表す。)で表されるヒドロシラン、または芳香環上の3個以上の水素が $SiR_2H$ 、 $SiRH_2$ 、 $SiH_3$ 、( $R$ は炭素数1~20の1価の有機基を表す。)で置換された芳香環と該置換基からなるヒドロシランなどを好ましく使用することができる。これらの化合物は1種類でも2種類以上用いてもよい。式(1)~(6)中の炭素数1~20の1価の有機基としては、例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、イソアミル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニル、フェニル、トリメチルシロキシ基等が挙げられ、メチル基とフェニル基が好ましい。式(1)、(4)、(5)、(6)中の2価の基： $X$ は、具体的には下記に示す構造が挙げられる。

【0010】

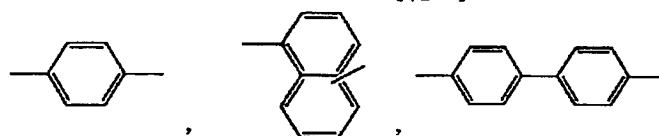
【化1】



(式中、nは1～4の整数を表す。)これらのうち、 \*【化2】  
【0011】 \*

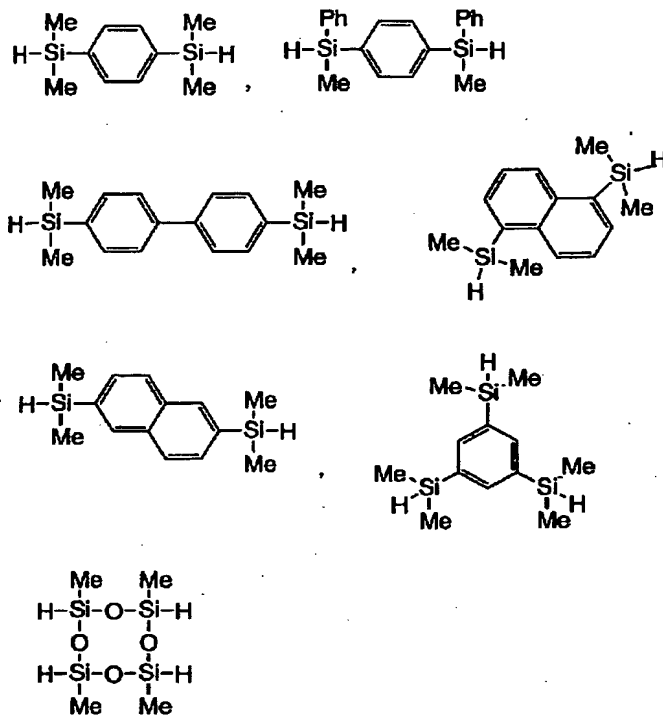


(式中、Meはメチル基を表し、nは前記と同じ。)が \*【0012】  
好ましい。さらには、 \*【化3】



(式中、nは前記と同じ。)が特に好ましい。式(5)  
中の水素又は1価の有機基：R'は、具体的には水素、  
メチル、エチル、フェニル、トリメチルシロキシ基など  
であり、特に水素が好ましい。(B)成分の好ましい具

体例として、  
【0013】  
【化4】



(式中、Meは前記と同じ、Phはフェニル基を表す。)で示される構造を挙げることが出来る。

【0014】また、SiH基を末端に持つケイ素系高分子についても(B)成分として特に制限なく用いることが出来る。本発明の硬化性組成物中の付加反応に関与するすべてのSiH/Si-ビニル基の比は0.5~5が好ましく、0.6~3がさらに好ましく、0.8~2が特に好ましい。

【0015】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒は、望ましくない副生成物を生じることなくヒドロシリル化反応、アルコキシシランの加水分解・縮合反応をワンポットで収率よく進行させるために中性白金触媒が好ましい。中性白金触媒としては、白金-有機化合物錯体、白金-有機官能性シロキサン錯体、白金-ジオレフィン化合物錯体などが使用できる。白金-ビニルシロキサン錯体、白金-アセチルアセトナート錯体、白金-デカジエン錯体などが好ましい。触媒量としては特に制限はないが、SiH基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$  molの範囲で用いるのがよく、さらに好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$  molの範囲で用いるのがよい。

【0016】本発明の(C)成分である中性白金触媒に加えて、場合によっては硬化抑制剤との組み合わせによりヒドロシリル化反応の反応速度を制御することができ、ヒドロシリル化反応とアルコキシシランの加水分解・縮合反応を同時進行的に進めることが可能となる。このような硬化抑制剤として、脂肪族不飽和結合を有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などが使用でき

る。脂肪族不飽和結合を有する化合物としては、プロパギルアルコール、エン-イン化合物、ジメチルマレート等のマレイン酸エステル等が挙げられる。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン、ジオルガノフォスフィン、オルガノフォスホン、トリオルガノフォスファイト等が挙げられる。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン、ジオルガノスルフィド、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイト等が挙げられる。窒素含有化合物としては、アンモニア、1~3級アルキルアミン、アリールアミン、尿素、ヒドラジン等が挙げられる。有機過酸化物としては、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*tert*-ブチル等が挙げられる。

【0017】次に本発明で使用する事の出来る(E)成分、(F)成分について説明する。本発明で使用する(E)成分のシラノール縮合触媒には、各種酸触媒、アルカリ触媒、あるいは有機金属化合物などの従来公知のものを広く使用することができ、特に制限されないが、その具体例としては、酸触媒として例えば塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、リン酸、リン酸エステル、活性白土、塩化鉄、ホウ酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。アルカリ触媒としては例えばアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のアルコキシド、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、テトラアルキルフォスホニウムヒドロキシド、アミン化合物などが挙げられる。ア

30

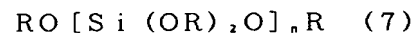
40

50

ミン化合物としては、例えばピリジン、ピコリン、ルチジン、ピラジン、ビペリドン、ビペリジン、ビペラジン、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピロリジン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7 (DBU)、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩、過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤などが挙げられる。また、テトラブチルアンモニウムフルオリド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムなどのフッ素系化合物なども用いることができる。有機金属化合物触媒には、錫、鉛、亜鉛、鉄、コバルト、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、ホウ素などの有機酸塩、アルコキシド、キレートがある。本発明で使用する錫系触媒の具体例としては、錫(II)メトキシド、錫(II)エトキシド、錫(II)2, 4-ペンタンジオネート、錫(II)オクトエート、酢酸錫(II)、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ナフテン酸錫、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセトナートなどが挙げられる。本発明で使用する亜鉛系触媒の具体例としては、ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、亜鉛メトキシエトキシド、亜鉛2, 4-ペンタンジオネート、酢酸亜鉛、亜鉛2-エチルヘキサノエート、ギ酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、亜鉛ネオデカノエート、ウンデシレン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛などが挙げられる。本発明で使用する鉄系触媒の具体例としては、鉄(III)ベンゾイルアセトネート、鉄(III)エトキサイド、鉄(III)2, 4-ペンタンジオネート、鉄(II)トリフルオロペンタンジオネート、オクチル酸鉄などが挙げられる。本発明で使用するコバルト系触媒の具体例としては、例えば、コバルト(II)2, 4-ペンタンジオネート、コバルト(III)2, 4-ペンタンジオネートなどが挙げられる。本発明で使用するチタン系触媒の具体例としては、例えばジイソプロポキシビス(アセト酢酸エチル)チタン、ジイソプロポキシビス(アセト酢酸メチル)チタン、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタン、ジブトキシビス(アセト酢酸エチル)チタンなどが挙げられる。この発明において触媒として用いられるアルミニウムアルコキシドの具体例とし

ては、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ第2ブトキシド、アルミニウムジイソプロポキシ第2ブトキシド、アルミニウムジイソプロポキシドアセチルアセトナート、アルミニウムジ第2ブトキシドアセチルアセトナート、アルミニウムジイソプロポキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムジ第2ブトキシドエチルアセトアセテートなどが挙げられる。この発明において触媒として用いられるジルコニウム系触媒の具体例としては、具体的には、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムトリブトキシドモノアセチルアセトナート、ジルコニウムビスブトキシドモノアセチルアセトナート、ジルコニウムモノブトキシドトリスアセチルアセトナート、ジルコニウムトリブトキシドモノエチルアセチルアセテート、ジルコニウムジブトキシドビスエチルアセトアセテート、ジルコニウムモノブトキシドトリスエチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムテトラエチルアセトアセテートなどが挙げられる。本発明で使用するホウ素アルコキシド触媒の具体例としては、ホウ素メトキシド、ホウ素エトキシド、ホウ素n-ブトキシドなどが挙げられる。これらの触媒は1種類を単独で用いてもよく、また差し支えなければ2種以上を併用してもよい。好ましい触媒は中性の有機金属化合物であり、具体的にはチタン系およびアルミニウム系触媒が好ましく、中でもチタン系触媒がより好ましい。具体的に例示するならば、 $Ti(O-i-Pr)_2$ 、 $(acac)_2$ 、 $Ti(O-n-Bu)_4$ 、 $Ti(OMe)_4$ 、 $Ti(O-i-Pr)_4$ 等を挙げることができる。触媒の使用量はシルセスキオキサンオリゴマー100重量部に対して0.01~20重量部であり、好ましくは0.3~10で、最も好ましくは0.5~6重量部である。

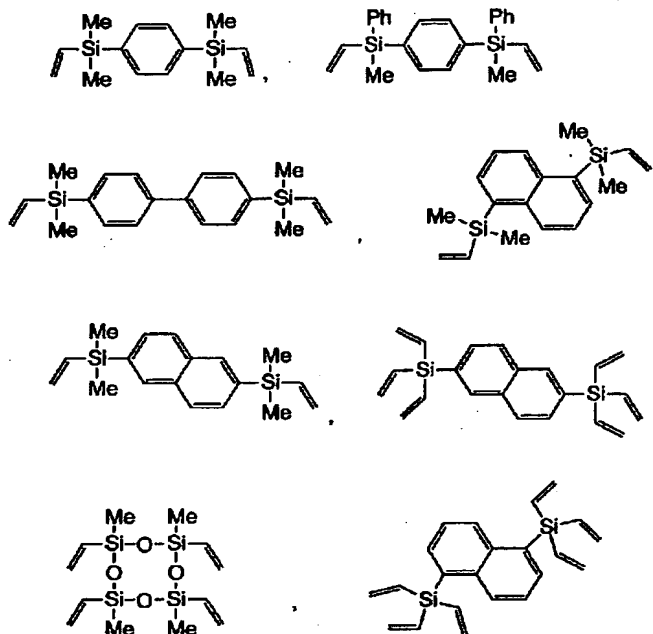
【0018】本発明における(F)成分のシラノール縮合可能な多官能性架橋剤は以下に示した化合物を用いることができる。



(式中、Rは1価の有機基である。nは $1 \leq k \leq 7$ を満たす整数である。)具体的に例示するならば、 $Si(OEt)_4$ 、 $MeSi(OMe)_3$ 、 $Si(OAc)_4$ 、 $MeO[Si(OMe)_2O]_nMe$ (n=平均3~6)、 $EtO[Si(OEt)_2O]_nEt$ (n=平均3~6)等を挙げることができる。式(7)以外で表される化合物としては、 $Ph_2Si(OH)_2$ 、 $PhMe_2SiOH$ 、 $Ph_2MeSiOH$ 、 $PhSi(OH)_3$ 、およびその低分子量オリゴマー、 $Me_3SiOH$ 、 $MeSi(OH)_3$ 、及びその低分子量オリゴマーなどを挙げることができる。(F)成分の使用量はシルセスキオキサンオリゴマー100重量部に対して5~50重量部であり、好ましくは10~50重量部である。これは、5重量部未満ではほとんど効果がなく、50重量部を超える

と硬化物が脆弱になるためである。

【0019】また本発明では硬化物の力学特性を向上させる目的で種々のビニル基を有する化合物を併用して用いることが出来る。具体的には以下に示した化合物を挙\*



\* げることが出来る。

【0020】

【化5】

また力学特性を向上させる目的でシリカ系充填剤を用いることが出来る。シリカ系充填剤としては、微粉末の含水シリカ、無水シリカ、各種表面処理剤で処理されたシリカ粉末などが挙げられる。シリカ系充填剤の使用量は、シルセスキオキサンオリゴマー100重量部に対して5〜30重量部が好ましい。

【0021】さらに本発明の硬化性組成物においては、その組成物を構成する成分を均一に混合するために有機溶媒を使用することができる。この有機溶媒はシルセスキオキサンラダーポリマーを十分に溶解し、かつ水のある程度溶解することが望ましい。このような有機溶媒として、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。これらの溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。そのような溶媒としてはテトラヒドロフラン及びクロロホルムが好ましい。有機溶媒の使用量は、シルセスキオキサンオリゴマー100gに対して20〜200mlであり、好ましくは60〜120mlである。これは、20ml未満ではシルセスキオキサンオリゴマーの溶解が困難であり、200mlを超えると気泡やクラックのない硬化物を作製するのが困難となるた

めである。

【0022】次に、成形体の作製方法について述べる。本発明の硬化性組成物を加熱硬化させる際に、昇温速度をコントロールすることにより、縮合による硬化速度、系からの揮発分の揮発速度、系中に残存する揮発分の拡散速度などをうまくバランスでき、形成される硬化物に著しいクラックを発生することなく、成形体を作製することができる。この硬化性組成物の昇温のさせ方は、用いた有機溶媒の沸点より低い20〜50℃程度の温度で8時間以上保持し、その後20〜400℃、好ましくは20〜250℃の範囲で段階的あるいは連続的に昇温させる。肉厚の成形体は、例えばこの硬化性組成物をポリイミドフィルムを両面テープで貼った型に流し込み、蓋をして熱風乾燥機の中に水平に静置し、徐々に温度を上げながら加熱硬化させることにより作製できる。ポリイミドフィルムを貼るのは、硬化物の離型性がよく、硬化途中で硬化物が収縮しても容易に型から外れ、クラックが生じ難いためである。加熱硬化は20〜400℃の範囲で段階的あるいは連続的に昇温するのがよい。また連続的に昇温する場合は、5℃/hr以下の速度で徐々に昇温するのが好ましい。好ましい段階的昇温条件を例示すれば、50℃で8〜24時間、80℃で8〜24時間、100℃で8〜24時間、さらに150℃で12〜70時間という順で加熱硬化させる条件が挙げられる。加熱硬化の後、物性改善や用途目的に応じてさらに加熱

処理してもよい。その条件としては、150～450℃の温度範囲で、空气中、窒素、アルゴンなどの不活性気体中あるいは減圧下で行うことができる。

【0023】本技術によって製造されたケイ素系高分子硬化物は、電気・電子分野では耐熱性接着剤、液晶用フィルム、偏光フィルム、位相差フィルム、TACフィルム、視野角向上フィルム、カラーフィルタ、透明導電性フィルム、ACF、液晶配向膜、プラスチックフィルム基板、液晶用スペーサー、液晶用フォトレジスト、拡散板（フィルム）、プリズムシート、反射板、ARフィルム、圧接コネクタ、熱接コネクタ、プリント基板用感光性層間絶縁材料、熱硬化性層間絶縁材料、樹脂付け銅箔、液状ソルダレジスト、電着レジスト、DRF、FPC用フィルム、PWB用マスキングテープ、半導体用フォトレジスト、層間絶縁材料、ベリクル、パッシベーション膜、バックグライドテープ、ダイシングテープ、封止材、TABテープ、LOCテープ、カメラ一体型ビデオ駆動部メカ、DAT駆動部、ステレオカセット駆動部、CD・LDデッキメカ、キーボードスイッチ、プリンター、トラクター部品、複写機ギア、ICカードリーダー、FDシャッター、洗濯機ギア、掃除機ギア、湯沸かしポット部品、電子レンジ部品、原子力用機構部品、油田用電子部品、ICソケット、プリンター軸受け、カードホルダー、情報携帯端末用部品、磁気テープ用ポリマーフィルム等に用いることが出来る。

【0024】光学分野では、オーディオコード・複写機配線・カーナビゲーションシステム配線・医療用照明・ディスプレイ用のプラスチック光ファイバー、CD・LD・DVD・MO用のディスク基板材料、太陽電池等の基板材料、超薄型モニター・小型高性能プロジェクター・超大型ディスプレイ用のディスプレイ材料として用いることが出来る。また、各種光学材料の耐摩耗性コーティング剤として用いることが出来る。

【0025】エネルギー関連分野では、超伝導貯蔵システム等の新電力貯蔵システム用材料、リチウムイオン電池・リチウムポリマー電池・ニッケル水素電池・空気亜鉛電池等の二次電池用材料、固体電解質型・熔融炭酸塩型・磷酸型等の燃料電池用部材、アモルファス太陽電池・多結晶太陽電池・単結晶太陽電池用部材、コジェネレーションシステム・高効率ガスタービン等のエネルギー関連設備材料として用いることが出来る。

【0026】建築・土木関連分野では、パーティクルボード、骨剤、混和剤、型枠・型枠シート材料、道路標示用塗料、コンクリート保護用塗料、制振塗料、特殊防水塗料、耐候性塗料、再帰反射塗料、石材・ガラス・金属向け接着剤、シーリング材料、高性能薄型耐火被覆材料、セラミック系不燃紙、アスベスト代替用高防火・耐火材料、防水パネル・調湿建材用材料、塩化ビニリデン系・ウレタン系・フェノール系・ポリプロピレン系・スチレン系・シリカ系等の発泡断熱材、複合型積層ゴム免

震装置・磁性ゴム複合免震板・超軟質ウレタンゴム系振動・衝撃吸収剤等の遮音・制振材料、フラットタイプ複合型電波吸収体、電磁遮蔽ガラス、磁気・電磁波シールド用パネル用材料、透水性セラミックスタイル、排水性舗装材料、転圧コンクリート舗装材、橋梁材、土質改良材・土質安定剤用材料の成分として用いることが出来る。アルミサッシ固定板、トイレ周辺機器部品、水道メータ部品、ガスボックスコック、ガスホースジョイント、ブラインド部品等に用いることが出来る。

10 【0027】輸送関連分野では、自動車・航空機用のエンジン周辺部品、ラジエータータンク、電装部品、ランプ類、パネル類、工具類、ホイル類、ラジエーターグリル、外装部品、ギア、ロータアーム、ベアリングテナー、ワイパーモーターシステムギア、オートアンテナシステム、ドアロックアクチュエータ、リモコンドアミラー、クリップ類、キャブレターガソリンフロート、レギュレータハンドル、アウトードアハンドルギアストラットワッシャー、ジェットエンジン部品、パワーコントロールクラッチ、ドアヒンジ用ベアリングコネクタ、ブラケット

20 等に用いることが出来る。  
【0028】機械関連分野では、輸送機ローラー、輸送機減速機構、テーブルトップチェーン、空圧継手、時計部品、マイクロプリンター部品、ベルトコンベア軸受、油圧ポンプシーリング、ピストンリング、ベーンベアリングテナー、半導体ライン製造用部品、油田用電気部品、ポンプ部品バルブシート、油圧シールバックアップリング等に用いることが出来る。

【0029】医療用関連分野では、ダイアライザー、吸入器、医薬容器、人工透析膜、注射器、歯科用備品、注射器シリンダー、コンタクトレンズ滅菌容器、人工関節、人工骨、在宅医療機器用部品、介護用機器部品、光硬化歯科材料、抗菌・抗黴材料等の成分として用いることが可能である。本報告の成形体の利用分野、用途は上述した分野に限られるものではない。

【0030】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。

【0031】

【実施例】製造例1〔(Ph/Me/Vi)置換シルセスキオキサンオリゴマー(1)合成〕

40 1L4口フラスコにメチルイソブチルケトン500mLとイオン交換水90.7gを入れ氷浴を用いて冷却した。そこに、フェニルトリクロロシラン48.7g、メチルトリクロロシラン34.4g、ビニルトリクロロシラン37.2gの混合溶液を2時間かけて滴下した。滴下中の最高温度が10℃以下になるように滴下スピードをコントロールした。滴下終了後、氷冷下1.5時間攪拌を継続した。その後、トリエチルアミン36mLを30分かけて滴下した。その後氷浴を外し3時間攪拌を継続した。得られた有機層が中性になるまで純水で洗浄し



無水硫酸ナトリウムを用いて一晚乾燥した。メチルイソブチルケトンに減圧留去することにより白色固体(1) 65.3g (SiO基準収率:100%)を得た。得られた(1)はポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により数平均分子量 $M_n=1130$ 、重量平均分子量 $M_w=3150$ であることが明らかとなった。また、ジプロモエタンを内部標準として用いたビニル基の定量によりビニル基量は3.4 mmol/gであることが明らかとなった。

【0032】核磁気共鳴スペクトル(NMR)  $\delta$  (ppm) 1.61 (bs, 0.3H) 0.19 (bs, 3H), 5.95 (bs, 3H), 7.25-7.70 (bs, 5H).

#### 製造例2 [Vi置換シルセスキオキサンオリゴマー(2)合成]

500mL 4口フラスコにメチルイソブチルケトン250mLとイオン交換水48.0gを入れ氷浴を用いて冷却した。そこに、ビニルトリクロロシラン60.0gを80分かけて滴下した。滴下中の最高温度が10℃以下になるように滴下スピードをコントロールした。滴下終了後、氷冷下2時間攪拌を継続した。その後、トリエチルアミン18mLを10分かけて滴下した。その後氷浴を外し3時間攪拌を継続した。得られた有機層が中性になるまで純水で洗浄し無水硫酸ナトリウムを用いて一晚乾燥した。メチルイソブチルケトンに減圧留去することにより白色固体(2) 28.68g (SiO基準収率:98%)を得た。得られた(2)はポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析により数平均分子量 $M_n=1500$ 、重量平均分子量 $M_w=5120$ であることが明らかとなった。また、ジプロモエタンを内部標準として用いたビニル基の定量によりビニル基量は13 mmol/gであることが明らかとなった。

#### 実施例1

30mlのサンプル管に、製造例1で得られた(Ph/Me/Vi)置換シルセスキオキサンオリゴマー(1) 3g、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン1.58g (8.1 mmol)をはかり、そこに貯蔵安定剤であるジメチルマレート1wt% THF溶液を23mg加え軽く振って混合した(白金触媒に対して10当量)。その後、縮合触媒であるTi(O-i-Pr)<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> 90mg、水114mgを加えた。最後にPt-ビニルシロキサン錯体( $1.54 \times 10^{-5}$  mmol/mg)を11mg加えた(SiH基に対して $1 \times 10^{-5}$ 当量)。予め、厚さ25  $\mu$ mのポリイミドフィルムを敷いた $\phi 6.7$  cmの軟膏缶を用意しておいた。この中に、上記の手順で調製した溶液を静かに流し込んだ。この軟膏缶を熱風乾燥器中に水平となるように置いた後ふたをして静置した。その後、50℃/16h、80℃/8h、100℃/17h、150℃/24hかけ

て加熱硬化させ、硬化物(a)を得た。ゲル分率:100%。ゲル分率は以下の式により算出した(以下同様)。

【0033】ゲル分率(%) = (抽出後の全体の重量 - 網の重量) / (抽出前の全体の重量 - 網の重量)  $\times 100$ 。

該硬化物からダイヤモンドカッターを用いて長さ約40mm、幅約5mmの曲げ試験用サンプルを切り出した。得られた硬化物の曲げ特性は、弾性率:1.77 GPa、強度:52.8 MPa、最大歪み:5.5%であった。

#### ・曲げ試験の方法

島津製 精密万能試験機を用いて行った。測定条件は、JIS規格(K7203)に示される「小型試験片による曲げ試験方法」に準じて行った。(スパン:15mm, 圧子:5R, 支点:2R, テストスピード:0.5 mm/min)。

#### 実施例2

実施例1において1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを0.99g (5.1 mmol)とした以外は全て同様に実施し、硬化物(b)を得た。ゲル分率:98%。得られた硬化物の曲げ特性は、弾性率:1.66 GPa、強度:51.8 MPa、最大歪み:4.5%であった。

#### 実施例3

実施例1において1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを0.52g (2.7 mmol)とした以外は全て同様に実施し、硬化物(c)を得た。ゲル分率:97%。得られた硬化物の曲げ特性は、弾性率:1.90 GPa、強度:61.5 MPa、最大歪み:4.4%であった。

#### 実施例4

実施例1において1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの代わりに2,6-ジメチルシリルナフタレン1.24g (5.1 mmol)とした以外は全て同様に実施し、硬化物(d)を得た。ゲル分率:98%。得られた硬化物の曲げ特性は、弾性率:1.92 GPa、強度:57.2 MPa、最大歪み:3.3%であった。

#### 実施例5

実施例1において1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの代わりに4,4'-ビス(ジメチルシリル)ビフェニル1.38g (5.1 mmol)とした以外は全て同様に実施し、硬化物(e)を得た。ゲル分率:98%。得られた硬化物の曲げ特性は、弾性率:1.68 GPa、強度:46.8 MPa、最大歪み:3.3%であった。

#### 実施例6

30mlのサンプル管に、製造例2で得られたVi置換シルセスキオキサンオリゴマー(2) 2g、4,4'-ビス(ジメチルシリル)ビフェニル3.51g (13mmol)

mol)をはかり、そこに貯蔵安定剤であるジメチルマレートの1wt%THF溶液を37mg加え軽く振って混合した(白金触媒に対して10当量)。その後、縮合触媒である $Ti(O-i-Pr)_2(acac)_2$ 60mg、水76mgを加えた。最後にPt-ビニルシロキサン錯体( $1.54 \times 10^{-5}$  mmol/mg)を17mg加えた(SiH基に対して $1 \times 10^{-5}$ 当量)。予め、厚さ25  $\mu m$ のポリイミドフィルムを敷いた $\phi 6.7$  cmの軟膏缶を用意しておいた。この中に、上記の手順で調製した溶液を静かに流し込んだ。この軟膏缶を熱風乾燥器中に水平となるように置いた後ふたをして静置した。その後、50°C/16h、80°C/9h、100°C/22h、150°C/24hかけて加熱硬化させ、硬化\*

\*物(f)を得た。ゲル分率:100%。得られた硬化物の曲げ特性は、弾性率:2.53GPa、強度:29.7MPa、最大歪み:1.2%であった。

#### 比較例1

30mlのサンプル管に、(Ph/Me)置換シルセスキオキサンオリゴマー3g(Ph/Me=1/2)を用い実施例1と同様の条件で硬化物を作製した。得られた硬化物は脆く曲げ試験用の試験片を切り出すことが不可能であり、ゲル分率も65%と低いものであった。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明により提供される硬化物を用いて高弾性率・高強度なケイ素系硬化物を製造することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA67 AH03 AH07 AH12 AH17  
BA02 BB01 BC01 BC07  
4J002 CL003 CP042 CP141 DD028  
DD038 DE178 DF038 DG048  
DH028 DK008 EC078 ED048  
EE047 EE048 EF038 EG008  
EN008 EN138 EU008 EV238  
EW048 EW178 EX006 EX036  
EX039 EX078 EZ007 FD149  
FD153 FD158 GB00 GL00  
GM00 GN00 GP00 GQ00  
4J035 BA12 CA02U CA022 CA14U  
CA141 FB03 LA03 LA04  
LB01 LB02 LB03 LB16 LB17